

3种中药前胡的氢谱鉴定和化学分类*

叶锦生¹ 吴美玉² 刘启新¹

(¹江苏省植物研究所, 南京 210014)
中国科学院

(²江苏省化工研究所, 南京 210024)

Identification and chemotaxonomy of 3 Chinese crude drug "Qian-Hu" by NMR spectroscopy Ye Jin-Sheng¹, Wu Mei-Yu², Liu Qi-Xin¹ (¹Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), (²Institute of Chemical Industry Research of Jiangsu, Nanjing 210024), *J. Plant Resour. & Environ.* 1995, 4(3): 61~62

According to analysis of ¹H-NMR spectra of respective etherial extracts of the roots, three wild *Peucedanum* analysis of species, *P. decursivum* (Miq.) Maxim, *P. quangriense* Shan et Sheh and *P. mashanense* Shan et Sheh, should be grouped into *Peucedanum decurivum* (Miq.) Maxim. type, since they all contain linear-type coumarins. The results showed that the NMR spectra analysis were is a quick, simple and reliable method for identification and studies on chemotaxonomy of Chinese crude drug *Peucedanum* ("Qian-Hu").

关键词 线型呋喃香豆素; 吡喃香豆素; 前胡; 核磁共振波谱法; 化学分类

Key words linearfuran; pyranocoumarin; *Peucedanum* (Qian-Hu); NMR spectroscopy; chemotaxonomy

前胡属是伞形科中的一个属,我国约有30种,就其分类而言,至今仍存在着属间界线不清和属内种间混淆的现象,如紫花前胡的归属问题,前胡属与阿魏属(*Ferula*)、当归属(*Angelica*)、藜本属(*Ligusticum*)等属间的区别都亟待解决。有关该属分类至今仍以经典分类研究为主,如果利用化学方法对前胡属进行化学分类,无疑能对我国前胡属分类提供新的依据。过去的化学方法,主要是对原植物进行成分分离、提纯、鉴定、分类,整个过程花费大,周期长,需求的样品量也大。

近来日本学者提出用核磁共振波谱(NMR)法进行分类⁽³⁾,可鉴别中草药之真伪品,国内用NMR法进行中药材的鉴别也有一些报道⁽²⁾,但将NMR用于中药前胡较全面的鉴定及化学分类的研究尚未见报道。我们认为NMR法具有专属性强、微量化、准确和快速等特点,为开展大批量植物种类的化学成分研究提供了可行性,若将测得的NMR数据和某类特征成分(如香豆素类)的图谱数据库联用时,可望为植物的化学分类开辟新的途径,为药材品种的鉴别提供简便、可靠的检测方法。

作者共做20种国产前胡,初步分为3类:紫花类(含线型香豆素)、白花类(含角型香豆素)和混合类(含线型和角型香豆素)。本文介绍紫花类线型香豆素的种:紫花前胡、广西前胡和马山前胡,其中马山前胡的化学成分为首次报道。

1. 实验部分

1.1 材料 紫花前胡(*Peucedanum decursivum* (Miq.) Maxim)野生品,采自江苏江浦。广西前胡(*Peucedanum quangriense* Shan et Sheh)野生品,采自广西武鸣。马山前胡(*Peucedanum mashanense* Shan et Sheh)野生品,采自广西马山。

1.2 样品制备 分别取3种前胡的生药末2~5g加乙醚60~100ml(分析纯)冷浸15天,滤取乙醚液,将溶剂挥发掉,得样品粗提物:Ⅰ(紫花前胡)、Ⅱ(广西前胡)、Ⅲ(马山前胡)。

收稿日期1994-11-17

* 江苏省科学技术委员会应用基础研究资助项目。

1.3 仪器和测定条件 仪器: JEOL FX-90Q 核磁共振波谱仪。测定条件: 以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 观察频率90 M HZ, 谱宽1 000 HZ, 测定温度30°C。

2. 结果和讨论

2.1 前胡特征性化学成分的选择

在近30种前胡植物中, 已有报道化学成分的约20种, 其成分主要有香豆素、挥发油、黄酮、聚炔和木脂素等, 认为各种类型的香豆素化合物是前胡的主要代表成分和主要生理活性成分^[3], 我们的试验结果也证实此点, 因此选定香豆素作为前胡属的特征性化学成分。

2.2 紫花前胡、广西前胡和马山前胡的 $^1\text{H-NMR}$ 数据及解析

粗提物(I), $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 1.40, 1.47 (各3H, S, $\text{C}_2\text{-CH}_3 \times 2$); 1.88, 2.00 (各3H, br. S, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$); 2.10 (3H, S, $-\text{OCOCH}_3$); 5.36 (1H, d, $J=6.0$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$); 6.1~6.3 (1H, m, $-\text{C}=\text{CH}-$); 6.11 (1H, d, $J=6.0$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$); 6.25 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$); 6.81 (1H, S, $\text{C}_8\text{-H}$); 7.39 (1H, S, $\text{C}_5\text{-H}$); 7.60 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$)。与文献^[4]对照, 可知该化合物为 Pd-C-III, (3'(S)-angeloyloxy-4'(R)-acetoxy-3', 4'-dihydroxanthyletin)。

粗提物(II)和(III)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱上的主要峰形基本相同。其芳H部分, 有一对AB系统: 7.57和6.21 ppm处各有一组双峰, 偶合常数J均为9.5 Hz, 另有两个单峰, 分别位于7.20和6.73 ppm处, 这些均为线型香豆素特征, 3.27 ppm处有一组双峰, 5.07 ppm处有一组三重峰, J均为8.5 Hz, 为 A_2X 系统, 可推知有二氢呋喃环存在, 另5.98 ppm处有一组多重峰, 说明有当归酰氧(angeloyloxy)基团存在, 经与文献^[5]对照, 可知该化合物为 deltoin, 其 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)数据及归属如下: 1.61 (6H, S, $\text{C}_1\text{-CH}_3 \times 2$); 1.68, 1.88 (各3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3$); 3.27 (2H, br. d, $J=8.5$ Hz, $\text{C}_3\text{-2H}$); 5.07 (1H, t, $J=8.5$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$); 5.98 (1H, m, $-\text{C}=\text{CH}-$); 6.21 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$); 6.73 (1H, S, $\text{C}_8\text{-H}$); 7.20 (1H, S, $\text{C}_5\text{-H}$); 7.57 (1H, d, $J=9.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$)。

2.3 紫花前胡、广西前胡和马山前胡之异同

三种植物乙醚粗提物的 $^1\text{H-NMR}$ 数据表明, 它们的主要化学成分均为线型香豆素类, 并都有当归酰氧取代基。不同处在于紫花前胡主要含二氢吡喃(xanthyletin)香豆素, 3', 4'位各有一个取代基, 一为当归酰氧基, 一为乙酰氧基。而广西前胡和马山前胡含二氢呋喃香豆素, 仅2'位上有异丙基取代, 间接有当归酰氧取代基。马山前胡的化学成分以前未见报道, 从这里可知, 其乙醚萃取物中主要成分为迪尔托因(deltoin)。

由于紫花前胡、广西前胡和马山前胡均含有线型香豆素, 前者含线型吡喃香豆素(花椒内酯型), 后者含线型呋喃香豆素, 均为紫花前胡特征性成分, 故可推断它们均为紫花前胡类。

参 考 文 献

- 1 饶高雄, 孙汉董, 林中文等. 1993; 天然产物研究与开发 5(2): 1~17.
- 2 秦海林, 赵天增, 都恒青等. 1994; 中药材 17(6): 23~24.
- 3 奥山徹, 榊原巖, 柴田承二. 1981; 生药学杂志(日) 35(4): 331~339.
- 4 Sakakibara I, T Okuyama, S Shibata. 1982; *J. Planta Meica*, 44: 199~203.
- 5 Steck W, M Mazurek. *Lloydia* 35(4): 418~439.

(责任编辑: 盛国英)